

BAD-4

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3906781 A1

⑳ Aktenzeichen: P 39 06 781.5
㉑ Anmeldetag: 3. 3. 89
㉒ Offenlegungstag: 6. 9. 90

⑤ Int. Cl. 5:
C02F 1/70
C 02 F 1/58
// C02F 1/32, 1/78,
1/72, B01J 23/42,
23/46, 23/72, 23/74

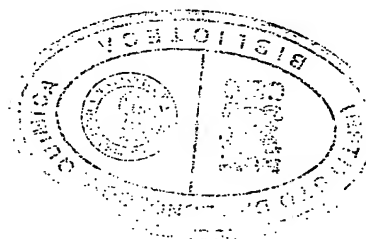
DE 3906781 A1

㉑ Anmelder:
Gutec Gesellschaft zur Entwicklung von
Umweltschutztechnologie mbH, 3000 Hannover, DE

㉒ Erfinder:
Vorlop, Klaus-Dieter, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat.; Tacke,
Thomas, Dipl.-Chem., 3300 Braunschweig, DE; Sell,
Michael, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat., 3150 Peine, DE;
Strauss, Günther, 3000 Hannover, DE

⑤ Verfahren zur Reduktion des Nitrit- und/oder Nitratgehaltes in Wasser zu Ammonium

Es wird ein diskontinuierlich oder kontinuierlich durchführbares Verfahren zur quantitativen, katalytischen Hydrierung des Nitrit- und/oder Nitratgehaltes von nitrit- und/oder nitrathaltigem Wasser zu Ammonium beschrieben. Nach dem insbesondere zu Analysezwecken geeigneten Verfahren können Nitrit und Nitrat selektiv nebeneinander reduziert werden.



DE 3906781 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die selektive Reduktion entweder nur des Nitritgehaltes oder des Nitrit- und Nitratgehaltes von Wasser zu Ammonium.

Die in Grund- und Oberflächenwasser in der Bundesrepublik Deutschland aufgefundenen Nitrit- und/oder Nitratgehalte sind in den letzten Jahren stark angestiegen. Sie schwanken je nach Standort erheblich und können teilweise die tolerierbaren Höchstgrenzen überschreiten. Für Trinkwasser wird in den neuesten EG-Richtlinien ein zulässiger Grenzwert von 50 mg Nitrat/l empfohlen, und für Nitrat ein Grenzwert von 0,1 mg/l. Die steigenden Nitrat- und Nitritgehalte in vielen Grund- und Oberflächenwassern machen in zunehmendem Maße Verfahren zur quantitativen Analyse und/oder Entfernung des Nitrit- und/oder Nitratgehaltes aus Wasser nötig. Auch zur Entsorgung von industriellen Abwässern werden derartige Verfahren benötigt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue wirtschaftlich arbeitende Verfahren zur Umwandlung von Nitrit und/oder Nitrat in Wasser zu Ammonium bereitzustellen.

Insbesondere ist es Aufgabe der Erfindung, chemische Verfahren zur Entfernung von Nitrit und/oder Nitrat aus nitrit- und/oder nitrathaltigen Wassern unter quantitativer Umwandlung zu Ammonium zu entwickeln, welche bei den bei der Wasseraufbereitung üblichen Bedingungen durchführbar sind und welche auch zur selektiven quantitativen Bestimmung des Nitrit- und/oder Nitratgehaltes des Wassers geeignet sind.

Es wurde nun ein diskontinuierlich oder kontinuierlich durchführbares katalytisches Reduktionsverfahren gefunden, mit welchem Nitrit und/oder Nitrat aus Wasser quantitativ zu Ammonium reduziert und so entfernt werden können und welches insbesondere bei der analytischen Überwachung und Aufbereitung von nitrit- und/oder nitratbelasteten Grundwässern, Flußwässern, Quellwässern, Fischaufzuchtswässern oder Abwässern, Deponiesickerwässern und Gülle verwendbar ist.

Gegenstand der Erfindung ist ein diskontinuierlich oder kontinuierlich durchführbares Verfahren zur quantitativen Reduktion des Nitrit- und/oder Nitratgehaltes von nitrit- und/oder nitrathaltigem Wasser zu Ammonium, dadurch gekennzeichnet, daß man:

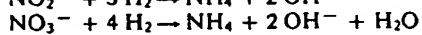
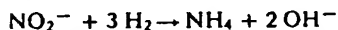
das nitrit- und/oder nitrathaltige Wasser mit Wasserstoffgas begast und mit einem Metallkatalysator kontaktiert, welcher gebildet wird aus einem mit einer Metallkomponente, welche zur Reduktion von Nitrit aus Platin und/oder Iridium oder zur Reduktion von Nitrat oder Nitrat und Nitrit aus Platin und/oder Iridium und einem zusätzlichen Metall aus der Gruppe Nickel und Kupfer besteht, imprägnierten porösen Träger in Form von Teilchen mit großer Oberfläche, und dabei den pH-Wert des Wassers nicht über pH 9, vorzugsweise nicht über pH 8, ansteigen läßt.

Das bei dem Verfahren gebildete Ammonium kann gewünschtenfalls nachträglich auf an sich bekannte Weise aus dem Wasser entfernt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können nitrit- oder nitrathaltige Wasser und wäßrige Lösungen beliebiger Herkunft behandelt werden, sofern sie frei von merklichen Mengen von unter den Reaktionsbedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens reduzierbaren Stoffen und frei von Stoffen sind, welche bekanntermaßen als Gifte für Platin-, Iridium-, Nickel und/oder kupferhaltige Katalysatoren wirken oder das Trägermaterial angreifen können. In der vorliegenden Anmeldung bezeichnet der Ausdruck "Wasser" derartige Wässer und wäßrige Lösungen. Der Nitrit- und/oder Nitratgehalt, welcher mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zu Ammonium reduziert werden kann, kann in einem weiten Bereich variieren. So lassen sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Wasser mit einem Nitrit- und/oder Nitratgehalt bis zu einigen Gramm pro Liter behandeln. Beispielsweise ist das vorliegende Verfahren geeignet zur Reduktion des Nitrit- und/oder Nitratgehaltes aus Wasser mit einer Nitrit- und/oder Nitratbelastung im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 50 mg/l Nitrit- und/oder etwa 0,1 bis 4000 mg/l Nitrat.

Das Verfahren kann beispielsweise im Rahmen der Bestimmung des anorganischen Stickstoffgehaltes von Wässern angewandt werden, wo eine schnelle unaufwendige und gewünschtenfalls auch kontinuierlich durchführbare Wasseranalyse benötigt wird. Es bietet den Vorteil, daß auch in Nitrit und Nitrat enthaltenden Wässern mit hoher Selektivität nur der Nitritgehalt bestimmt werden kann, so daß Nitrit und Nitrat separat analytisch erfaßt werden können. Das Verfahren kann auch bei der Aufbereitung von nitrit- und/oder nitrathaltigen Industrieabwässern, beispielsweise verdünnten Salpetersäurelösungen aus Waschprozessen eingesetzt werden.

Die katalytische Reduktion von Nitrit und von Nitrat zu Ammonium mit Wasserstoff kann durch die folgenden Gleichungen summarisch wiedergegeben werden



Bei der Reduktion werden also eine der reduzierten Nitrit- und/oder Nitratmenge äquivalente Menge Ammoniumionen und die zweifache Menge an Hydroxylionen frei. Dies führt zu einem von der Menge des zu reduzierenden Nitrits und Nitrats bzw. des zur Reduktion zur Verfügung stehenden Wasserstoffes abhängigen Anstieg des pH-Wertes des behandelten Wassers.

Durch Messung der Abweichung des pH-Wertes der Reaktionslösung von dem Anfang-pH-Wert kann der Nitrit- und/oder Nitratabbau während der Hydrierung — entsprechend $d(\text{OH}^-)/dt$ — verfolgt werden. Zweckmäßig wird der pH-Wert mit einer pH-Meß- und Regeleinrichtung kontrolliert, welche das reaktionsbedingte Ansteigen des pH-Wertes durch Zugabe von Säure korrigieren kann.

Zweckmäßig wird der pH-Wert des Wassers so reguliert, daß der reaktionsbedingte Anstieg nicht zu Werten über pH 9, vorzugsweise nicht über etwa pH 8 führt. Die Einstellung des pH-Wertes kann z. B. durch Zugabe einer wäßrigen Lösung einer Säure, vorzugsweise einer verdünnten anorganischen Säure wie Salzsäure, beispielsweise 0,1 — 1 n-Salzsäure, erfolgen. Bei konstant reguliertem pH-Wert ist das zugesetzte Säurevolumen der

umgesetzten Nitrit- und/oder Nitratmenge proportional.

Durch quantitative Bestimmung des bei der Umsetzung gebildeten Ammoniums läßt sich der ursprünglich in dem Wasser vorhandene Nitrit- und/oder Nitratgehalt genau bestimmen. Sofern das Verfahren im Rahmen der Wasseranalyse eingesetzt wird, empfiehlt es sich, den pH-Wert während der Umsetzung nicht über pH 8 ansteigen zu lassen, um zu vermeiden, daß Anteile des gebildeten Ammoniums als Ammoniak freigesetzt werden und entweichen können.

Das Einleiten des Wasserstoffgases in das Wasser und eine gegebenenfalls nötige pH-Regulierung können erfolgen, während das Wasser mit dem Katalysator in Kontakt ist. Hierzu kann das Wasser in ein den Katalysator enthaltendes Reaktionsgefäß gegeben werden und darin mit Wasserstoff begast werden. In dieser Verfahrensweise kann der Wasserstoffverbrauch durch eine ständige Begasung fortlaufend ersetzt werden. Diese Verfahrensweise kann diskontinuierlich oder kontinuierlich erfolgen.

Bei einer kontinuierlichen Verfahrensweise kann es jedoch auch zweckmäßig sein, das Wasserstoffgas in einem separaten Begasungsbehälter in das Wasser einzubringen, bevor dieses mit dem Katalysator kontaktiert wird. Hierbei kann es zweckmäßig sein, auch den pH-Wert des zu behandelnden Wassers vor der Begasung mit Wasserstoff so einzuregulieren, daß der nachfolgende pH-Anstieg im gewünschten Bereich bleibt, und/oder den pH-Wert des Wassers während es mit dem Metallkatalysator in Kontakt ist, auf den gewünschten Bereich einzuregulieren, vorzugsweise in etwa konstant zu halten. Vorzugsweise sollte der pH-Wert des zu behandelnden Wassers auf einen Bereich von etwa 2 bis 8, insbesondere 4 bis 7, einreguliert werden.

Die Begasung des Wassers mit Wasserstoff kann in an sich bekannter Weise erfolgen, wobei es jedoch wesentlich ist, daß der Wasserstoff möglichst feinerlig und ohne Gasblasenbildung eingeführt und gleichmäßig in dem Wasser verteilt wird. Als besonders geeignet erweist sich dabei die an sich bekannte Permeationsbegasung. Hierbei wird der Gaseintrag in das Wasser über eine feste Membran, beispielsweise eine Silikonkautschukmembran durchgeführt. Es können unverstärkte oder gewebeverstärkte Silikonschläuche bzw. -Flachmembranen hierfür eingesetzt werden. Der durch die Membran eingeführte Wasserstoff-Volumenstrom wird zweckmäßig durch ein Ventil, z. B. ein Nadelventil reguliert. Ein wesentliches Merkmal der Permeationsbegasung ist der blasenfreie Gaseintrag aufgrund des ausschließlichen auf Diffusions- und Löslichkeitsvorgängen beruhenden Stofftransportes in dem porenfreien Membranmaterial. Ein weiterer Vorzug der Permeationsbegasung liegt darin, daß der Gaseintrag durch einfache Vergrößerung des Gaspartialdruckes im Membransystem gesteigert werden kann. Dies erweist sich als vorteilhaft, wenn größere Mengen Wasserstoff benötigt werden. Ferner ist es zweckmäßig, durch Rühren zur besseren Verteilung des Wasserstoffes in dem Wasser beizutragen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei Normaldruck oder geringem Überdruck, z. B. bis zu 10 Atmosphären, arbeiten. Die Löslichkeit des Wasserstoffgases in dem Wasser liegt bei Normaldruck und Temperaturen zwischen 10 und 25°C zwischen ca. 1,5 und 2 mg/l und wird bei Verdoppelung des Druckes auch jeweils etwa verdoppelt. Wo zur Reduktion höherer Nitrit- und/oder Nitratmengen entsprechend größere Mengen Wasserstoff benötigt werden, empfiehlt es sich daher, die Begasung unter Druck vorzunehmen.

Sofern die Begasung des Wassers mit Wasserstoff und der Kontakt mit dem Katalysator gleichzeitig erfolgen, wird das Wasser mit dem Katalysator während einer solchen Zeitdauer in Kontakt gebracht und mit Wasserstoff begast, welche nötig ist, um das Nitrit- und/oder Nitrat zu Ammonium zu reduzieren. Der fortschreitende Abbau des Nitrit- und/oder Nitrat kann während der Hydrierung durch die pH-Überwachung verfolgt werden und zusätzlich durch ionenchromatographische Analyse von dem Hydrierungsgefäß entnommenen Proben überprüft werden. Bei kontinuierlicher Verfahrensweise wird die Durchlaufgeschwindigkeit durch den Reaktor entsprechend der benötigten Kontaktzeit einreguliert.

Falls die Begasung des Wassers mit Wasserstoff und die Kontaktierung des mit Wasserstoff beladenen Wassers getrennt nacheinander erfolgen, findet der Kontakt des Wassers mit dem Katalysator zweckmäßigerweise in einem den Katalysator enthaltenden Reaktor statt, welcher bevorzugt als Festbettreaktor oder auch als Wirbelbett- oder Fließbettreaktor ausgebildet ist. Die Durchlaufgeschwindigkeit wird je nach Grad der Nitrit- und/oder Nitratbelastung des Wassers und der Nitrit- und/oder Nitratabbauleistungsfähigkeit des eingesetzten Katalysators variieren.

Unter den Bedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird neben Nitrit und/oder Nitrat auch der in dem belasteten Wasser gelöste Sauerstoff reduziert. Zur vollständigen Reduktion des Nitrit- und/oder Nitratgehaltes des Wassers wird daher insgesamt eine solche Menge Wasserstoffgas benötigt, welche mindestens der zur Reduktion des Sauerstoffgehaltes und des Nitrit- und/oder Nitratgehaltes des Wassers stöchiometrisch notwendigen Menge entspricht. Z. B. sind zur Reduktion von 100 mg Nitrat theoretisch etwa 10 mg Wasserstoff erforderlich. Sofern das zu behandelnde Wasser nur geringere Mengen an Nitrit- und/oder Nitrat enthält, erweist es sich als zweckmäßig eine solche Menge Wasserstoff einzufügen, welche mindestens der stöchiometrisch berechneten Menge und höchstens einem 50%igen Überschuß dieser berechneten Menge entspricht. Ein höherer Wasserstoffüberschuß ist möglich; bietet aber keine Vorteile.

Sofern der Sauerstoffgehalt und der Nitrit- und/oder Nitratgehalt des Wassers so hoch sind, daß auch bei Sättigung des Wassers mit Wasserstoffgas bei geringem Überdruck keine zur Reduktion des Gesamtgehaltes an Sauerstoff und Nitrit- und/oder Nitrat ausreichende Menge Wasserstoff eingebracht werden kann, wird bei der anschließenden Kontaktierung des mit Wasserstoff beladenen Wassers mit dem Katalysator nur ein Teil des Nitrit- und/oder Nitratgehaltes reduziert.

Um eine vollständige Reduktion zu erreichen, kann bei diskontinuierlichem Analysenbetrieb eine entsprechende Verdünnung der zu untersuchenden Wasserproben vorgenommen werden.

Bei kontinuierlichem Betrieb in einem Reaktor, worin Begasung mit Wasserstoff und Kontakt mit dem Katalysator gleichzeitig erfolgen, können bei Wässern mit hohen Nitrit- und/oder Nitratgehalten die Durchflußraten entsprechend verringert und/oder das Katalysatorbett verlängert werden, um die Begasungs- und Kontaktzeit zu erhöhen.

Wasser, welches nach Durchlaufen des Reaktors noch einen Teil des ursprünglichen Nitrit- und/oder Nitratgehaltes enthält, kann auch anschließend nochmals mit Wasserstoff begast und mit dem Katalysator kontaktiert werden, wobei wiederum dafür gesorgt wird, daß der pH-Wert nicht über pH 8 ansteigt. Das Verfahren kann so oft nacheinander durchgeführt werden, bis eine vollständige Reduktion des Nitrit- und/oder Nitratgehaltes des Wassers erreicht ist.

Die Temperatur kann zwischen ca. 5 und 60° C, vorzugsweise zwischen 10 und 50° C, betragen.

Für das erfindungsgemäße Verfahren werden Metallkatalysatoren eingesetzt, welche aus einem mit der Metallkomponente imprägnierten porösen Trägermaterial gebildet werden.

Falls in dem Wasser nur Nitrit selektiv reduziert werden soll, kommen als Metallkomponente des Katalysators zur selektiven Nitritreduktion die Edelmetalle Platin und Iridium oder deren Gemische in Frage. Der Anteil der Edelmetallkomponente am Gesamtkatalysator kann zwischen 0,2 und 8 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 4 Gew.-%, insbesondere 1,5 und 2,5 Gew.-%, liegen. So werden z. B. mit Katalysatoren mit ca. 2 Gew.-% Edelmetallanteil quantitative Reduktion zu Ammonium und gute Abbauleistungen des Katalysators erzielt. Mit einer Erhöhung des Edelmetallanteils bleibt die quantitative Ammoniumbildung erhalten, es wird jedoch keine

signifikante Erhöhung der Katalysatorabbauleistung erreicht. Katalysatoren zur Reduktion von Nitrat und Nitrit enthalten in ihrer Metallkomponente zusätzlich zu dem vorgenannten Edelmetallgehalt noch ein Nichtedelmetall aus der Gruppe Nickel und Kupfer. Vorzugsweise wird als Nichtedelmetall Nickel eingesetzt. Das Gewichtsverhältnis von Edelmetall zu Nichtedelmetall kann zwischen 1 : 8 und 8 : 1, vorzugsweise 1 : 3 und 5 : 1 liegen und kann je nach Art der eingesetzten Metalle variieren. So haben sich beispielsweise bei Verwendung von Iridium und Nickel Gewichtsverhältnisse von 5 : 1 bis 3 : 1, insbesondere 4 : 1, als besonders zweckmäßig erwiesen, während bei Verwendung von Platin und Nickel Gewichtsverhältnisse von 1 : 3 bis 1 : 1, insbesondere 1 : 2 sich als besonders zweckmäßig erwiesen haben.

Die Nitrit- und/oder Nitrat-Abbauleistung der erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren kann je nach der Nitrit- und/oder Nitratanfangskonzentration, dem pH-Wert, der Wasserstoffgaskonzentration bzw. -begasungsrate und der Temperatur variieren. Mit einem Iridium/Nickel-Katalysator mit 2 Gew.-% Iridium und 0,5 Gew.-% Nickel auf γ -Aluminiumoxid können beispielsweise in Wässern mit einem Nitratgehalt von 100 mg/l Nitrat-Abbauleistungen von über 13 mg NO_3^-/h und g Katalysator erzielt werden.

Der Träger liegt in Form von Teilchen mit großer Oberfläche vor. Für die Erzielung einer guten katalytischen Aktivität eignen sich beispielsweise Trägermaterialien mit einer BET-Oberfläche im Bereich von etwa 20 bis etwa 300 m^2/g , vorzugsweise 100 bis 250 m^2/g .

Als poröse Trägermaterialien eignen sich Materialien mit einem Maximum der Porenradienverteilung im Bereich von Poren mit einem Radius zwischen etwa 50 und 1000 Å, vorzugsweise 100 und 500 Å.

Als Trägermaterialien für die erfindungsgemäß verwendbaren Katalysatoren können an sich zur Herstellung von Katalysatorträgern bekannte Materialien eingesetzt werden, sofern sie wasserfest sind und den vorstehend beschriebenen physikalischen Anforderungen entsprechen. So eignen sich als Trägermaterialien poröse keramische Materialien, beispielsweise wasserfeste Formen von Aluminiumoxiden wie $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Siliciumoxiden und Alumosilikaten oder auch Aktivkohle. Derartige als Katalysatorträger geeignete Materialien sind bekannt und im Handel erhältlich. Vorzugsweise wird Al_2O_3 , insbesondere $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, eingesetzt.

Es können Trägerteilchen unterschiedlichster Form verwendet werden. So können Träger z. B. in Form von Pulvern, Granulaten, Kugeln, Perlen, Zylindern, Hohlzylindern oder Hohlkugeln eingesetzt werden. Als günstig haben sich beispielsweise körnige Pulver und Perlen mit einem mittleren Korndurchmesser im Bereich von 0,1–0,3 mm erwiesen.

Die Imprägnierung der Trägerteilchen mit der Metallkomponente kann nach an sich zur Katalysatorherstellung üblichen Methoden erfolgen. Beispielsweise können Metallsalze oder komplexe Metallverbindungen im Tränkverfahren, Sprühverfahren oder Fällungsverfahren auf das Trägermaterial aufgebracht werden und nach Trocknung und anschließender Calcinierung in an sich bekannter Weise reduziert werden. So können beispielsweise die Trägerteilchen mit einer Lösung oder Suspensionen von Metallsalzen oder komplexen Metallverbindungen in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel, beispielsweise einem niederen Alkohol wie Äthanol, oder Keton, oder deren Gemischen getränkt oder besprüht werden, nach dem Trocknen bei Temperaturen zwischen 500 und 600° C calciniert werden und dann mit einem metallfreien Reduktionsmittel, vorzugsweise Wasserstoff oder gegebenenfalls auch einem anorganischen Reduktionsmittel wie Hydrazin unter thermischer Behandlung bei Temperaturen im Bereich zwischen ca. 300 und 550° C reduziert werden.

Es kann gegebenenfalls erforderlich sein, feste Wasserinhaltsstoffe, welche sich auf der Katalysatoroberfläche ablagern und/oder zu einer Desaktivierung des Katalysators führen könnten, auf an sich bekannte Weise abzuschneiden, bevor das Wasser mit dem Katalysator kontaktiert wird. Bei einer kontinuierlichen Verfahrensweise kann es ferner zweckmäßig sein, um mikrobiellen Bewuchs und Zusetzen des Reaktors zu vermeiden, das zu reduzierende Wasser zunächst einer keimabtötenden Behandlung zu unterwerfen. Hierzu können zur Wasserdesinfizierung übliche Methoden verwendet werden, beispielsweise Bestrahlung mit UV-Licht, Ozonisierung oder Zusatz von Oxidationsmitteln wie Wasserstoffperoxid, Chlor, Chlordioxid oder Hypochloriten.

Eine zur kontinuierlichen Durchführung des Verfahrens geeignete Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, daß man

a) das nitrit- und/oder nitratbelastete Wasser gewünschtenfalls zunächst kontinuierlich in einen Mischbereich einleitet, in welchem der pH-Wert kontrolliert und nötigenfalls durch Zusatz von Säure auf einen Wert von höchstens pH 8, vorzugsweise zwischen pH 4 und pH 7, eingestellt wird,

b) das gegebenenfalls pH-regulierende Wasser kontinuierlich über eine die Durchflußgeschwindigkeit regulierende Pumpe mit variabler Förderleistung durch eine Reaktionseinheit leitet, worin das Wasser mit Wasserstoffgas gegebenenfalls unter Druck gegast wird und anschließend mit dem Metallkatalysator

kontaktiert wird und

c) gewünschtenfalls in dem aus der Reaktionseinheit fließenden Wasser den Ammoniumgehalt bestimmt.

Die Reaktionseinheit kann aus einem den Katalysator enthaltenden Strömungsrohr gebildet werden, durch welches innen ein Wasserstoffgas führender Permeationsschlauch geleitet wird, über welchen eine kontinuierliche Begasung mit Wasserstoffgas erfolgen kann. Eine solche Ausführungsform ist insbesondere geeignet, wenn die katalytische Reduktion im Rahmen von analytischen Untersuchungen durchgeführt wird.

Die Reaktionseinheit kann jedoch auch aus einem Begasungsbehälter und einem damit verbundenen den Katalysator enthaltenden Reaktor gebildet werden. In diesem Fall wird das Wasser zunächst durch den Begasungsbehälter geführt, wo es mit Wasserstoff gegebenenfalls unter Druck begast und innig vermischt wird und anschließend durch den ein Katalysatorbett mit dem Metallkatalysator enthaltenden Reaktor geführt.

Der zur allfälligen pH-Regulierung vorgesehene Mischbereich kann ein mit einer geeigneten pH-Meß- und Regelvorrichtung versehener Bereich der Zuleitung zu der Reaktionseinheit sein oder durch einen der Reaktionseinheit vorgeschalteten Misch- und/oder Dosierbehälter gebildet werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gelingt es, Nitrit und/oder Nitrat in Wasser durch katalytische Reduktion vollständig in Ammonium umzuwandeln.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zur Anwendung in der Wasseranalyse zur diskontinuierlichen oder kontinuierlichen Bestimmung des anorganischen Stickstoffgehaltes (Nitrit, Nitrat, Ammonium/Ammoniak) in Wasserproben. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können die einzelnen Stickstoffverbindungen selektiv quantitativ nebeneinander bestimmt werden.

Hierbei wird zunächst in einer Wasserprobe der Ammonium/Ammoniakgehalt des zu untersuchenden Wassers nach an sich bekannten Methoden bestimmt, beispielsweise durch an sich bekannte ionensensitive oder gassensitive Meßmethoden, Leitfähigkeitsmeßmethoden oder photometrische oder ionenchromatographische Methoden. Anschließend wird in der gleichen oder einer weiteren Probe vorhandenes Nitrit mit einem Platin- und/oder Iridiumkatalysator, beispielsweise dem nachfolgend beschriebenen Katalysator Nr. 1989 (siehe Beispiel 2d) zu Ammonium hydriert. Der Ammoniumgehalt der Probe wird dann wiederum bestimmt. Aus Differenzbildung mit dem ursprünglichem Ammoniumgehalt und Umrechnung läßt sich der Nitritgehalt der Probe bestimmen. Als nächstes wird in der gleichen oder einer weiteren Probe vorhandenes Nitrat in analoger Weise unter Verwendung beispielsweise eines Platin-/Nickel- oder eines Iridium-/Nickelkatalysators zu Ammonium hydriert und der Ammoniumgehalt der Probe nochmals gemessen. Aus der Differenz zu dem vorherigen Ammoniumgehalt läßt sich der ursprüngliche Nitratgehalt der Wasserprobe berechnen.

Zweckmäßig kann die Wasseranalyse in einer Meßtemperatur vorgenommen werden, welche eine Ammoniumbestimmungseinheit, eine Nitrihydrierungseinheit und eine Nitrat/Nitrihydrierungseinheit besitzt. Die Ammoniumbestimmungseinheit wird aus einem gegebenenfalls mit einem Meßschreiber verbundenen handelsüblichen Ammonium/Ammoniakanalysator gebildet. Die Hydrierungseinheiten können jeweils aus einem mit Wasserstoff begasbaren den Katalysator enthaltenden Strömungsrohr bestehen oder jeweils einen separaten Begasungsbehälter und einen den Katalysator enthaltenden Reaktor enthalten. Die Hydrierungseinheiten können beispielsweise auf Wasserdurchflußraten von 1–5 ml/min ausgerichtet sein.

Für die Analyse kann von der zu untersuchenden Wasserprobe ein Anteil direkt in den Ammoniumanalysator geleitet werden, während ein zweiter aliquoter Teil über die Nitrihydrierungseinheit und ein dritter aliquoter Teil über die Nitrat/Nitrihydrierungseinheit zu dem Ammoniumanalysator geführt werden. Es kann jedoch auch der gesamte zu hydrierende Anteil zunächst in die Nitrihydrierungseinheit geleitet werden. Nach dem Passieren dieser Einheit wird dann ein Teil direkt zum Ammoniumanalysator weitergeleitet und der andere Teil über die Nitrit/Nitrihydrierungseinheit dem Ammoniumanalysator zugeführt.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne jedoch ihren Umfang zu beschränken.

Beispiel 1

Hydrierung von in Wasser enthaltenem Nitrit zu Ammonium

Die Umsetzung wurde in einer diskontinuierlichen Meßapparatur durchgeführt, welche einen temperierbaren 200 ml fassenden Reaktor mit einem Magnetrührer enthielt, und in welchen Wasserstoff am Boden über einen persönlichen Kunststoffschlauch mit Nadelventil zur Einstellung des Wasserstoff-Volumenstroms eingeleitet werden konnte. Die Apparatur war ferner mit einer pH-Meß- und Regeleinheit versehen, deren in dem Reaktor befindliche pH-Meßelektrode die während der Reaktion stattfindende Abweichung des pH-Wertes vom pH-Anfangswert messen und über eine Dosiervorrichtung die Änderung des pH-Wertes durch Zugabe von wäßriger verdünnter Salzsäurelösung ausgleichen kann. Das zur Konstanzhaltung des pH-Wertes zudosierte Säurevolumen, welches der umgesetzten Nitritmenge proportional ist, wurde auf einen Meßschreiber aufgezeichnet.

In den Reaktor wurden jeweils 200 ml Wasserproben mit den in Tabelle 1 angegebenen Nitritgehalten und einem pH von 7,0 und 1,5 g eines Platin/ γ -Aluminiumoxid-Katalysators (2% Pt auf γ -Al₂O₃, Partikelgröße zwischen 0,1 und 0,3 mm, BET-Oberfläche 211 m²/g, Herstellung siehe Beispiel 2d) gegeben. Die Temperatur im Reaktor wurde auf 20°C eingestellt, und es wurde mit Wasserstoff mit einer Begasungsrate von 20 l/h begast. Nachdem das Nitrit vollständig abgebaut war, wurde die Ammoniumkonzentration in dem Wasser photometrisch und ionenchromatographisch bestimmt. Die spezifische Nitritabbauleistung des Katalysators bis zum vollständigen Umsatz des Nitrits in dem Wasser wurde auf 1 Stunde und 1 g Katalysator berechnet. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 angegeben.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, steigert sich die spezifische Nitritabbauleistung des Katalysators bei Erhöhung der Nitritanfangskonzentration.

Tabelle 1

	Beispiel Nr.			
	1a	1b	1c	1d
NO ₂ ⁻ -Konz. des Wassers in ppm	1	10	100	1000
Zeitdauer bis zum vollständigen NO ₂ ⁻ -Abbau i. min	2	5	25	150
Spez. NO ₂ ⁻ -Abbauleistg. des Katalysators mg NO ₂ ⁻ /h. g. Kat.	4,0	16,0	32,0	53,3
NH ₄ ⁺ -Konz. in ppm	0,39	3,92	39,2	392
NH ₄ ⁺ -Ausbeute in % bezogen auf NO ₂ ⁻	100	100	100	100

Beispiel 2

Hydrierung von in Wasser enthaltenem Nitrit zu Ammonium

Nach der in Beispiel 1 beschriebenen Methode wurde die spezifische Nitritabbauleistung der in der nachfolgenden Tabelle 2 angeführten Platin und Iridium-Katalysatoren in Wasser mit einer Nitritkonzentration von 100 ppm bestimmt.

Zur Herstellung der Katalysatoren wurde auf das jeweilige Trägermaterial eine Metallverbindung nach einer der nachfolgenden Methoden a)–d) aufgebracht.

a) Das Trägermaterial wurde mit einer ausreichenden Menge einer 0,1 bis 0,6 gew.-%igen äthanolischen PtCl₄-Lösung bei Raumtemperatur getränkt und anschließend 16 Stunden luftgetrocknet. Sofern nicht alle Tränklösung in der Tränkzeit aufgenommen wurde, wurde nach der anschließenden Calciniierung das Tränken mit der verbleibenden Tränklösung wiederholt.

b) Die Herstellung erfolgte wie unter a) beschrieben, jedoch ohne nachfolgendes Glühen.

c) Das Trägermaterial wurde mit einer ausreichenden Menge einer wäßrigen 1,5 gew.-%igen IrCl₃-Lösung in einer rotierenden Trommel zur Trockne mit Warmluft eingedampft. Das Material wurde ca. 16 Stunden an der Luft nachgetrocknet.

d) Das Trägermaterial wurde mit einer ausreichenden Menge einer 0,3 gew.-%igen wäßrigen Lösung von Tetraaminoplatinhydroxid in einer rotierenden Trommel mit Warmluft zur Trockne eingedampft. Das Material wurde ca. 16 Std. bei 80°C nachgetrocknet.

Nach Aufbringen der Metallverbindung wurden die Trägermaterialien bei Temperaturen zwischen 500 und 600°C calciniert. Sodann wurden die Katalysatoren durch 10stündiges Erhitzen auf 350°C in einem Wasserstoff/Stickstoffstrom (Volumenverhältnis H₂ : N₂ 1 : 4, Strömungsgeschwindigkeit 25 l/h) reduziert. Die Aktivkohle wurde nicht calciniert und bei 90°C reduziert.

Tabelle 2

Bsp. Nr.	Katalysatoren % Gew. Pt od. Ir	Trägermaterial	Teilchenform und Größenangaben in mm	BET m ² /g	Herstellungsmethode	Spez. NO ₂ ⁻ -Abbauleistung mg NO ₂ ⁻ /h. g. Katalysator	NH ₄ ⁺ -Ausbeute in %
2a	2% Pt	γ-Al ₂ O ₃ ¹⁾	Hohlzylinder Ø außen 5 Ø innen 5 Länge ~5	180	a	2,0	100
2b	2% Pt	Aktivkohle ²⁾	Körner 0,2–0,4		b	32,0	100
2c	2% Ir	γ-Al ₂ O ₃ ³⁾	Perlen 0,1–0,3	211	c	32,0	100
2d	2% Pt	γ-Al ₂ O ₃ ³⁾	Perlen 0,1–0,3	211	d	32,0	100

¹⁾ = γ-Al₂O₃ Hohlzylinder (Typ K 500, Hersteller Fa. Dr. C. Otto).

²⁾ = Aktivkohle Typ Nr. 1378, Hersteller Fa. Riedel de Haen).

³⁾ = γ-Al₂O₃ (Hersteller Kali-Chemie AG, hergestellt auf Basis von Aluminiumhydroxid Puralox® Typ SCC A30/220 der Fa. Condea).

Beispiel 3

Hydrierung von in Wasser enthaltenem Nitrat zu Ammonium

Die Umsetzung wurde in der in Beispiel 1 beschriebenen diskontinuierlichen Meßapparatur, welche zusätzlich noch mit einer Nitratmeßelektrode versehen wurde, durchgeführt.

In den Reaktor wurden jeweils 200 ml Wasserproben mit den in Tabelle 3 angegebenen Nitratgehalten und einem pH von 7,0 und 1,5 g eines Iridium/Nickel/ γ -Aluminiumoxid-Katalysators (2% Ir und 0,5% Ni auf γ -Al₂O₃, Partikelgröße 0,1–0,3 mm, BET-Oberfläche 211 m²/g, Herstellung siehe Beispiel 4c) gegeben. Die Temperatur im Reaktor wurde auf 20° C eingestellt, und es wurde mit Wasserstoff mit einer Begasungsrate von 20 l/h begast. Die Nitrat-Abbauleistung des Katalysators bis zum vollständigen Abbau des Nitrats in dem Wasser wurde auf 1 h und 1 g Katalysator berechnet. Die nach vollständigem Nitrat-Abbau gebildete Menge an Ammonium wurde photometrisch und ionenchromatographisch bestimmt. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 3 angegeben.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, steigert sich die spezifische Nitrat-Abbauleistung des Katalysators bei Erhöhung der Nitratkonzentration.

Tabelle 3

	Beispiel Nr.			
	3a	3b	3c	3d
NO ₃ ⁻ -Konz. des Wassers in ppm	1	10	100	1000
Zeitdauer bis zum vollständigen NO ₃ ⁻ -Abbau i. min	5	20	60	300
Spez. NO ₃ ⁻ -Abbauleistg. des Katalysators mg NO ₃ ⁻ /kg Kat.	1,6	4	13,3	26,7
NH ₄ ⁺ -Konz. in ppm	0,29	2,92	29,2	292
NH ₄ ⁺ -Ausbeute in % bezogen auf NO ₃ ⁻	100	100	100	100

Beispiel 4

Hydrierung von in Wasser enthaltenem Nitrat zu Ammonium

Nach der in Beispiel 3 beschriebenen Methode wurde auch die spezifische Nitrat-Abbauleistung der in der nachfolgenden Tabelle 4 angeführten Katalysatoren in Wasser mit einer Nitratkonzentration von 100 ppm bestimmt.

Die Herstellung der Katalysatoren erfolgte in der in Beispiel 3 beschriebenen Weise, wobei das Aufbringen der Metallverbindungen auf das Trägermaterial nach einer der nachfolgenden Methoden durchgeführt wurde.

- a') Wie in Beispiel 3a beschrieben, jedoch wurde eine äthanolische Lösung von PtCl₄ und CuCl₂ mit einem Gehalt von 0,8 Gew.-% Pt und 0,2 Gew.-% Cu eingesetzt.
- b') Wie in Beispiel 3a beschrieben, jedoch wurde eine äthanolische Lösung von PtCl₄ und NiCl₂ mit einem Gehalt von 0,8 Gew.-% Pt und 0,2 Gew.-% Ni eingesetzt.
- c') Wie in Beispiel 3c beschrieben, jedoch wurde eine wäßrige Lösung von IrCl₄ und NiCl₂ mit einem Gehalt an 1,5 Gew.-% Ir und 0,375 Gew.-% Ni eingesetzt.
- d') Wie in Beispiel 3a beschrieben, jedoch unter Verwendung einer äthanolischen Lösung von PtCl₄ und NiCl₂ mit einem Pt-Gehalt von 0,8 Gew.-%.
- e') Wie in Beispiel 3c beschrieben, jedoch unter Verwendung einer wäßrigen Lösung von IrCl₄ und NiCl₂ mit einem Ir-Gehalt von 1,5 Gew.-%.

Tabelle 4

Bsp. Nr.	Katalysatoren % Gew. Metall	Trägermaterial	Teilchenform und Größenangaben in mm	BET m ² /g	Herstellungsmethode	Spez. NO ₂ ⁻ - Abbauleistung mg NO ₂ ⁻ /h. g. Katalysator	NH ₄ ⁺ - Ausbeute in %
4a	2% Pt 0,5% Cu	γ-Al ₂ O ₃ ¹⁾	Hohlzylinder Ø außen 5 Ø innen 5 Länge ~5	180	a'	1,8	100
4b	2% Pt 0,5% Ni	Aktivkohle ²⁾	Körner 0,2—0,4		b'	4,4	100
4c	2% Ir 0,5% Ni	γ-Al ₂ O ₃ ³⁾	Perlen 0,1—0,3	211	c'	13,3	100
4d	2% Ir 0,5% Ni	γ-Al ₂ O ₃ ⁴⁾	Kugeln 1,0—1,5	185—210	c'	1,7	100
4e	2% Pt 1% Ni	γ-Al ₂ O ₃ ³⁾	Perlen 0,1—0,3	211	d'	6,7	100
4f	2% Pt 2% Ni	γ-Al ₂ O ₃ ³⁾	Perlen 0,1—0,3	211	d'	8,4	100
4g	2% Pt 4% Ni	γ-Al ₂ O ₃ ³⁾	Perlen 0,1—0,3	211	d'	10,7	100
4h	2% Ir 1% Ni	γ-Al ₂ O ₃ ³⁾	Perlen 0,1—0,3	211	e'	10,7	100
4i	2% Ir 2% Ni	γ-Al ₂ O ₃ ³⁾	Perlen 0,1—0,3	211	e'	8,9	100
4j	2% Ir 4% Ni	γ-Al ₂ O ₃ ³⁾	Perlen 0,1—0,3	211	e'	8,0	100

¹⁾ = γ-Al₂O₃-Kugeln (Typ GS 1038, Hersteller Fa. Kali-Chemie AG).

Beispiel 5

Kontinuierlich durchgeführte Hydrierung von in Wasser enthaltenem Nitrit zu Ammonium

Für die kontinuierliche Umsetzung wurde eine Anlage benutzt, bestehend aus folgenden Elementen, welche das Wasser in der angegebenen Reihenfolge nacheinander durchströmte,

- a) einem 20 l fassenden Dosierbehälter, welcher mit einem pH-Messer versehen und über eine Dosiervorrichtung mit einem 1,0 n-Salzsäure enthaltenden Vorratsgefäß verbunden war,
- b) einem mit Meßsonden zur Messung von Temperatur, Redoxpotential und Sauerstoffgehalt versehenen Durchflußbehälter,
- c) einer UV-Durchflußlampe,
- d) einem Wasserstoff-Begasungsbehälter mit einer Höhe von 50 cm und einem Durchmesser von 5 cm, in welchem 10 m eines mit einer Wasserstoffzuleitung verbundenen Permeationsmembranschlauchs aus Silikonkautschuk kreisförmig übereinander gelegt waren und welcher im Zentrum mit einer magnetisch betriebenen Rührwelle versehen war,
- e) einem zweiten mit Meßsonden für Druck, Temperatur, pH-Wert und Redoxpotential versehenen Durchlaufbehälter,
- f) einem Festbettreaktor mit einer Höhe von 30 cm und einem Durchmesser von 2,5 cm, welcher 3 g des Iridium/γ-Aluminiumoxid-Katalysators des Beispiels Nr. 2c enthielt, und
- g) einen dritten mit Meßsonden für den pH-Wert, Nitrit und Ammonium versehenen Durchlaufbehälter,

welche durch Rohrleitungen zum Transport des zu untersuchenden Wassers miteinander verbunden waren, wobei zwischen der UV-Durchflußlampe und dem Begasungsbehälter eine Förderpumpe mit variabler Förderleistung zur Regulierung des Wasserdurchflusses angebracht war.

Aus einem 300 l fassenden Vorratsbehälter mit auf einen Nitritgehalt von 10 mg/l angereichertem Leitungswasser wurde das nitritbelastete Wasser kontinuierlich in den Dosierbehälter a) eingeleitet. In diesem wurde der pH-Wert des Wassers auf pH = 6 eingestellt. Aus dem Dosierbehälter floß das Wasser durch den Durchlaufbehälter b) und die UV-Durchflußlampe c) über die Förderpumpe mit einem Betriebsdruck von 1,5 bar und einer Durchflußgeschwindigkeit von 1,0 l/h in den Wasserstoff-Begasungsbehälter. In diesem wurde das durchfließende Wasser mit Wasserstoffgas bei einem anliegenden Wasserstoffdruck von 3 bar gesättigt. Das mit Wasserstoff gesättigte Wasser wurde von dem Begasungsbehälter über den zweiten Durchflußbehälter b) in den Festbettre-

aktor f) geleitet. In dem aus dem Reaktor abfließenden Wasser wurde in dem dritten Durchflußbehälter g) der Nitritgehalt, der pH-Wert und die Ammoniumkonzentration gemessen. Das ablaufende Wasser war nitritfrei und wies einen pH-Wert von 8,0 auf. Die Ammoniumkonzentration betrug 3,92 ppm. Dies entsprach einer quantitativen Umsetzung des Nitrits zu Ammonium.

Beispiel 6

Kontinuierlich durchgeführte Hydrierung von in Wasser enthaltenem Nitrat zu Ammonium

Die Umsetzung wurde in der in Beispiel 5 beschriebenen Anlage durchgeführt, in welcher jedoch in den Durchlaufbehältern zusätzlich Meßsonden für Nitrat eingesetzt wurden und der Festbettreaktor ersetzt wurde durch einen Festbettreaktor, welcher 4 g des Nickel/Iridium/ γ -Aluminiumoxid-Katalysators des Beispiels 4c enthielt.

Es wurde ein mit 100 ppm Nitrat belastetes Leitungswasser eingesetzt. In dem Dosierbehälter wurde der pH-Wert des Wassers auf 4,0 eingestellt und das Wasser wurde mit einer Temperatur von 20°C und einer Durchlaufgeschwindigkeit von 0,5 l/h bei einem Betriebsdruck von 7 bar durch die Anlage geleitet. In dem Begasungsbehälter wurde das Wasser durch Begasen mit Wasserstoff mit einem Wasserstoffdruck von 10 bar mit Wasserstoff gesättigt. Das aus dem Festbettreaktor abfließende Wasser war frei von Nitrit und Nitrat und hatte einen pH-Wert von 8,0. Die Ammonium-Konzentration betrug 29,2 ppm, was einer quantitativen Umsetzung des Nitrates zu Ammonium entsprach.

Beispiel 7

Kontinuierlich mit simultaner H₂-Begasung durchgeführte Hydrierung von in Wasser enthaltenem Nitrit zu Ammonium

Für die kontinuierliche Umsetzung wurde ein kombiniertes Begasungs- und Reaktormodul eingesetzt, welches aus einem druckfesten mit einem Kühlmantel versehenen temperierbaren Strömungsrohrreaktor von 200 mm Länge und 10 mm Innendurchmesser gebildet wird. In dem Strömungsrohr befindet sich ein mit einer Wasserstoffzuleitung verbundener zentrisch über die Rohrlänge angebrachter 200 mm langer Gaspermeationsschlauch aus Silikonkautschuk mit einem Außendurchmesser von 4 mm. In dem Zwischenraum zwischen Permeationsschlauch und Reaktorinnenwand befinden sich 5 g des Iridium/ γ -Aluminiumoxid-Katalysators des Beispiels Nr. 2c, welche durch zwei Siebe (Maschenweite 50 μ m) im Reaktor fixiert werden. In dieser Apparatur ist eine simultane Begasung und Reduktion möglich.

Wasser mit einem Nitritgehalt von 10 mg/l und einem pH-Wert von 5,0 wurde mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 2,5 ml/min durch das Strömungsrohr gepumpt. Der zur Reduktion des Nitrits benötigte Wasserstoff wurde mit einem Überdruck von 3 bar über den Permeationsschlauch in das Strömungsrohr eingegast. Das Strömungsrohr wurde auf 20°C temperiert. Das aus dem Rohr ablaufende Wasser war nitritfrei und wies einen pH-Wert von 8,0 auf. Die Ammoniumkonzentration betrug 3,92 ppm. Dies entsprach einer quantitativen Umsetzung des Nitrits zu Ammonium.

Durch Verringerung der Durchflußgeschwindigkeit und somit einer Erhöhung der Verweilzeit des Wassers in dem Reaktor können in diesem Strömungsreaktor auch höhere Nitritkonzentrationen quantitativ zu Ammonium hydriert werden.

Beispiel 8

Kontinuierlich unter simultaner H₂-Begasung durchgeführte Hydrierung von in Wasser enthaltenem Nitrat zu Ammonium

Die Umsetzung wurde in dem in Beispiel 7 beschriebenen Strömungsrohrreaktor durchgeführt, in welchem der Katalysator durch 5 g des Nickel/Iridium/ γ -Aluminiumoxid-Katalysators des Beispiels 4c ersetzt worden war. Wasser mit einem Nitratgehalt von 10 mg/l und einem pH-Wert von 6 wurde wie in Beispiel 7 beschrieben durch den Strömungsreaktor geleitet. Das ausfließende Wasser war frei von Nitrit und Nitrat und hatte einen pH-Wert von 8,0. Die Ammoniumkonzentration betrug 2,92 ppm.

Patentansprüche

1. Verfahren zur quantitativen Reduktion des Nitrit- und/oder Nitratgehaltes von nitrit- und/oder nitrathaltigem Wasser zu Ammonium, dadurch gekennzeichnet, daß man das nitrit- und/oder nitrathaltige Wasser mit Wasserstoffgas begast und mit einem Metallkatalysator kontaktiert, welcher gebildet wird aus einem mit einer Metallkomponente, welche zur Reduktion von Nitrit aus Platin und/oder Iridium oder zur Reduktion von Nitrat oder Nitrat und Nitrit aus Platin und/oder Iridium und einem zusätzlichen Metall aus der Gruppe Nickel und Kupfer besteht, imprägnierten porösen Träger in Form von Teilchen mit großer Oberfläche, und dabei den pH-Wert des Wassers nicht über pH 9, vorzugsweise nicht über pH 8, ansteigen läßt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Begasung mit Wasserstoffgas erfolgt, während das Wasser mit dem Metallkatalysator in Kontakt ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasserstoffgas in das Wasser eingeführt

wird, bevor das Wasser mit dem Metallkatalysator kontaktiert wird.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Träger des Katalysators ein anorganisches Trägermaterial verwendet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägermaterial Aluminiumoxid verwendet wird.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, dessen Träger eine BET-Oberfläche von 20 bis 300 m²/g besitzt.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator zwischen 0,5 und 4 Gew.-% an Platin und/oder Iridium enthält.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator zwischen 1,5 und 2,5 Gew.-% an Platin und/oder Iridium enthält.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Platin und/oder Iridium zu dem zusätzlichen Metall zwischen 1 : 8 und 8 : 1, vorzugsweise zwischen 1 : 3 und 5 : 1 beträgt.

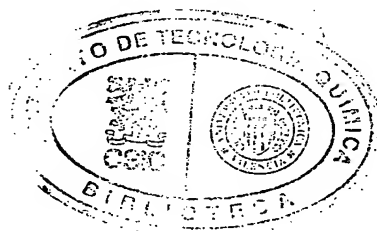
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß ein mit Platin und/oder Iridium und mit Nickel imprägnierter Katalysator eingesetzt wird.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß bei einem Wasserstoffdruck zwischen Normaldruck und etwa 10 bar gearbeitet wird.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man den pH-Wert des nitrit- und/oder nitratbelasteten Wassers vor der Einführung des Wasserstoffgases auf einen solchen Wert einstellt, daß ein nachfolgendes reaktionsbedingtes Ansteigen des pH-Wertes höchstens bis zu pH 9, vorzugsweise höchstens pH 8, führt.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man den pH-Wert des Wassers, während es mit dem Metallkatalysator in Kontakt ist, auf einen Wert von höchstens pH 9, vorzugsweise höchstens pH 8, einreguliert.

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es bei Temperaturen zwischen 5 und 60°C durchgeführt wird.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.